

AUSLEGESCHRIFT

1 221 224

Nummer: 1 221 224
 Aktenzeichen: B 73054 IV b/12 o
Anmeldetag: 9. August 1963
Auslegetag: 21. Juli 1966

1

Es ist aus der deutschen Patentschrift 879 987 bekannt, daß man Carbonsäureester durch Umsetzen von Olefinen, Kohlenmonoxyd und Alkoholen bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck herstellen kann. Als Katalysatoren verwendet man im allgemeinen Salze von Metallen der VIII. Gruppe des Periodensystems, die Metallcarbonyle bilden können. Es ist auch möglich, von den Metallen selbst oder den Metallcarbonylen auszugehen. Man führt die Umsetzung in Gegenwart von freiem oder gebundenem Halogen als Aktivator durch. Dieses Verfahren erfordert im allgemeinen energische Reaktionsbedingungen. Empfindliche Olefine neigen unter diesen Bedingungen zu unerwünschten Isomerisierungsreaktionen, die beispielsweise beim Cyclododecatrien-(1,5,9) zum Verlust der 12-Ring-Struktur führen. Zwar läßt sich bei Verwendung von Chromoxyd enthaltendem Kobaltkatalysator die Carbonylierungsreaktion schon bei 100 bis 120°C durchführen, die Katalysatoren müssen jedoch in suspendierter Form angewandt werden und sind daher für großtechnische Carbonylierungen nicht besonders geeignet.

Nach dem Verfahren der deutschen Auslegeschrift 1 139 841 erhält man Carbonsäureester aus den gleichen Ausgangsstoffen in Gegenwart eines Katalysators, der aus einem alcoholschen Zinn- oder Germaniumsalz und einem alcoholschen Salz eines Edelmetalls der VIII. Gruppe des Periodensystems besteht. Bei diesem Verfahren arbeitet man bei Temperaturen von 50 bis 320°C und unter Drücken von 100 bis 3000 at. Milde Reaktionsbedingungen, d.h. vor allem niedere Temperaturen, kann man bei diesem Verfahren aber nur dann anwenden, wenn man ein Platinsalz zusammen mit einem Zinn- oder Germaniumsalz als Katalysator verwendet. Mit den wohleileren Palladiumsalzen muß man dagegen unter Bedingungen arbeiten, die denjenigen entsprechen, die man bei dem erwähnten Verfahren unter Verwendung von Salzen von Metallen der VIII. Gruppe des Periodensystems anwenden muß.

Es wurde nun gefunden, daß man Carbonsäureester durch Umsetzen von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen, mit Kohlenmonoxyd und Alkoholen oder Phenolen, vorzugsweise unter erhöhtem Druck, in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren vorteilhaft erhält, wenn man die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 20 und 250°C und unter einem Druck von mindestens 75 at bis vorzugsweise 1000 at in Gegenwart eines Katalysators der Zusammensetzung L_mPdX_n , in der L ein organisches Phosphin, Ammoniak oder ein Amin, ein Nitril oder einen

5

15

20

35

40

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern

Anmelder:
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik
 Aktiengesellschaft,
 Ludwigshafen/Rhein**

Als Erfinder benannt:
**Dr. Nikolaus v. Kutepow, Karlsruhe-Ruppurr;
 Dr. Knut Bittler,
 Dr. Dieter Neubauer, Ludwigshafen/Rhein --**

2

ungesättigten Kohlenwasserstoff bedeutet, X ein Säureäquivalent bezeichnet und m sowie n für 1 oder 2 stehen, wobei die Summe $m + n = 3$ oder 4 ist, durchgeführt.

Das Verfahren nach der Erfindung wird unter besonders milden Bedingungen durchgeführt. Dies ist von besonderem Vorteil, wenn man mehrfach olefinisch ungesättigte Ausgangsstoffe carbonylieren will. Nach dem neuen Verfahren lassen sich z.B. in Cyclododecatrien eine, zwei oder drei Carbonestergruppen einführen, ohne daß die 12-Ring-Struktur verändert wird.

Bemerkenswerterweise wird in den meisten Fällen während der Reaktion kein Palladiummetall aus der Palladiumverbindung abgeschieden. Offenbar verhindern die Liganden L in den Katalysatoren eine Reduktion, denn nichtkomplexe Palladiumsalze werden unter sonst gleichen Bedingungen rasch zum Palladiummetall reduziert. Gegenüber den erwähnten, aus Zinn- oder Germaniumsalzen und Edelmetallsalzen bestehenden Katalysatoren zeichnen sich die Katalysatoren des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung durch noch größere Aktivität aus, wodurch noch niedrigere Reaktionstemperaturen unter sonst gleichen Bedingungen möglich sind.

Es war überraschend, daß die Katalysatoren der Zusammensetzung L_mPdX_n unter den Bedingungen des Verfahrens nach der Erfindung Carbonsäureester liefern. Aus der USA.-Patentschrift 3 040 090 ist bekannt, daß Palladium(II)-acetylacetonat unter vergleichbaren Bedingungen nicht Carbonsäuren oder Carbonsäurederivate, sondern Carbonylverbindungen erzeugt. Palladium(II)-acetylacetonat hat insofern eine gewisse Ähnlichkeit mit den Katalysatoren des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung, als es sich in beiden Fällen um Komplexverbindungen handelt,

609 590/411

in denen salzartige und koordinative Bindungen nebeneinander vorliegen.

Die Ausgangsstoffe des Verfahrens nach der Erfindung sind ein- oder mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen.

Von den mehrfach olefinisch ungesättigten Ausgangsstoffen werden diejenigen mit zwei bis vier Doppelbindungen bevorzugt. Die Ausgangsstoffe können Kohlenwasserstoffe sein oder Substituenten tragen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind, d. h. die Umsetzung an der olefinischen Doppelbindung nicht beeinträchtigen. Solche Substituenten sind beispielsweise: Carboxyl-, Carbonester-, Carbonamid-, Nitrilgruppen oder Halogenatome und Ätherbrücken. Es ist auch möglich, olefinisch ungesättigte hydroxygruppenhaltige Verbindungen, wie Allylalkohol, umzusetzen, wobei man als Reaktionsprodukt den Ester des betreffenden ungesättigten Alkohols mit der aus diesem entstehenden Carbonsäure erhält. Arbeitet man dabei in Gegenwart eines gesättigten Alkohols, wie Methanol, so erhält man überwiegend den Methylester des Carbonylierungsproduktes der olefinisch ungesättigten Hydroxylverbindung. Im einzelnen seien die folgenden olefinisch ungesättigten Verbindungen genannt: Propen, Buten-(2), Hexen-(3), Dodecen-(1), 2-Äthylhexen-(1), Propenylbenzol, Cyclohexen, Cycloocten, Cyclododecen, Butadien-(1,3), Isopren, Piperylen, Cyclooctadien-(1,5), Octatrien-(2,4,6), Methylheptatriene, Cyclododecatrien-(1,5,9), Cyclooctatetraen, Acrylsäureäthylester, Acrylnitril, Acrylsäureamid, N,N-Dimethylmethacrylsäureamid, Allylalkohol, Allylchlorid, Ölsäure, Ricinolsäure, Undecylensäure, Methylallyläther, Cyclohexadiene, Acrolein.

Man kann reines Kohlenmonoxid verwenden. Es ist jedoch auch möglich, ein technisches Gas umzusetzen, das inerte Bestandteile, wie gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Stickstoff, enthält.

Die Alkohole können der aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Reihe angehören. Sie können, ebenso wie die Phenole, Kohlenwasserstoffstruktur besitzen oder Substituenten tragen, die unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Als solche kommen die bei den olefinisch ungesättigten Ausgangsstoffen genannten Substituenten in Betracht. Die Umsetzung gelingt am besten mit einwertigen Alkoholen. Werden mehrwertige Alkohole oder Phenole umgesetzt, so kann man durch entsprechende Wahl der Mengenverhältnisse die Herstellung von ein- oder mehrfach veresterten Produkten begünstigen.

An geeigneten Alkoholen und Phenolen seinen beispielsweise erwähnt: Methanol, Äthanol, Propanol, Stearylalkohol, Isobutylalkohol, tert.-Butylalkohol, Benzylalkohol, β -Phenyläthylalkohol, Cyclohexanol, Cyclooctanol, Methylglykol, ϵ -Chlorcaprylalkohol, ϵ -Hydroxycapronsäure, Äthylenglykol, Hexandiol-(1,6), Butantriol-(1,2,4), Allylalkohol, Phenol, o-Kresol, α -Naphthol, Hydrochinon.

Bei den Katalysatoren des neuen Verfahrens handelt es sich um komplexe Palladiumsalze, in denen das Palladium im allgemeinen zweiwertig ist. Es liegen also salzartige und koordinative Bindungen nebeneinander vor. Die besten Ergebnisse erzielt man mit denjenigen Palladiumkomplexen, die zwei koordinativ gebundene Liganden L auf ein Palladiumatom enthalten oder die einen bifunktionellen Liganden L, wie Äthylendiamin, Butadien, Cyclooctadien oder den

Allylrest, je Palladiumatom aufweisen. Unter den Säureresten X sind die Halogenidreste, insbesondere Chloridreste, bevorzugt. An geeigneten Katalysatoren seien beispielsweise erwähnt: Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, Bis-tri-o-tolylphosphin-palladiumacetat, Bis-tributylphosphin-palladiumnitrat, Triphenylphosphin-piperidin-palladiumdichlorid, Triphenylphosphin-allyl-palladiummonochlorid, Bis-piperidin-palladiumdichlorid, Bis-benzonitril-palladiumdichlorid, Bis-triphenylphosphin-palladiumsulfat, Diamminopalладiumdichlorid, Bis-trimethylamin-palladiumdichlorid, Cyclododecatrien-(1,5,9)-palladiumdichlorid, Bis-acrylnitril-palladiumdichlorid, Benzylamintriphenylphosphin-palladiumdichlorid, Pyridin-triphenylphosphin-palladiumdichlorid. Auch Verbindungen, wie Allyl-palladiumchlorid, Triphenylphosphin-palladiumdichlorid und Äthylen-palladiumdichlorid, die möglicherweise in dimerer Form vorliegen, sind als Katalysatoren geeignet.

Die Herstellung der Katalysatoren ist an sich bekannt. Manche von ihnen, wie Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, lassen sich durch Einwirkung der Ligandenmoleküle auf das nichtkomplexe Palladiumsalz, gegebenenfalls unter Erwärmen und in Lösungsmitteln, herstellen. Andere Katalysatoren, wie Triphenylphosphin-palladiumdichlorid, entstehen durch Umsetzung eines komplexen, zwei Liganden je Palladiumatom enthaltenden Palladiumsalzes mit einem nichtkomplexen Palladiumsalz. Läßt man auf derartige Verbindungen potentielle Liganden einwirken, so erhält man wiederum die erwähnten, zwei Liganden je Palladiumatom enthaltenden Komplexe. Auf diese Weise ist es möglich, Verbindungen mit verschiedenen Liganden im Molekül herzustellen. Schließlich entstehen die Katalysatoren des Verfahrens nach der Erfindung auch durch Einwirkung von Säuren auf Palladium(0)-verbindungen mit vier Liganden, wie Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0).

Die Katalysatoren brauchen nur in geringer Menge angewandt zu werden. Im allgemeinen kommt man mit 0,001 bis 1 Gewichtsprozent, bezogen auf die olefinisch ungesättigte Ausgangsverbindung, aus. Man kann auch mit größeren Mengen an Katalysator arbeiten, ohne daß hiermit ein besonderer Vorteil verbunden wäre. Man braucht nicht die Palladiumkomplexverbindung als solche anzuwenden, sondern kann sie im Reaktionsgemisch erzeugen. Beispielsweise ist es möglich, die Einwirkungsprodukte aus Triphenylphosphin und Palladiumchlorid oder von Chlorwasserstoff auf Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) ohne vorherige Isolierung zu verwenden.

Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich bedeutend steigern, wenn man die Umsetzung in Gegenwart einer organischen oder einer anorganischen Säure durchführt. Geeignete Säuren sind beispielsweise: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure sowie Essigsäure, Propionsäure und andere Carbonsäuren. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere von Chlorwasserstoff. Man wendet die Säuren im allgemeinen in Mengen bis zu 10 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtheit der Ausgangsstoffe, an. Sie werden in alkoholischer oder wässriger Lösung, gegebenenfalls auch in reiner Form, verwendet.

Man führt das Verfahren nach der Erfindung zweckmäßig bei einer Temperatur zwischen 20 und 250°C durch. Ein bevorzugter Temperaturbereich liegt zwischen 30 und 100°C.

Bei der Umsetzung von mehrfach olefinisch ungesättigten Verbindungen kann man häufig durch Wahl entsprechender Temperaturen erreichen, daß eine oder mehrere Carbonestergruppen in das Molekül eingeführt werden. Cyclododecatrien-(1,5,9) ergibt beispielsweise bei Verwendung von Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid als Katalysator in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 30 bis 50°C ausschließlich Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-ester. Bei 50 bis 70°C entstehen unter sonst gleichen Bedingungen daneben Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diester. Oberhalb von 70°C schließlich entstehen Gemische, die beträchtliche Mengen von Cyclododecantricarbonsäure-(1,5,9)-triester aufweisen. Allerdings ist die Reaktionstemperatur nicht die einzige Variable, die darüber entscheidet, welche Produkte aus mehrfach olefinisch ungesättigten Verbindungen entstehen. Es gibt auch Katalysatoren, wie Bis-benzonitril-palladiumdichlorid, die selbst unter schärferen Bedingungen, z. B. bei 80°C und 700 at, praktisch ausschließlich Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-ester liefern. Auch die obenerwähnte Säure beeinflußt den Verlauf der Umsetzung von mehrfach olefinisch ungesättigten Verbindungen. So erhält man in Abwesenheit von Säure aus Cyclododecatrien-(1,5,9) bei 80°C und 300 at Kohlenmonoxyddruck in Gegenwart von Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid bevorzugt Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-ester. Wenn mehrfach olefinisch ungesättigte Verbindungen umgesetzt werden sollen, ist es empfehlenswert, durch orientierende Vorversuche zu ermitteln, mit welchem Katalysator und bei welcher Temperatur das gewünschte Ergebnis am besten erzielt wird.

Man führt das Verfahren nach der Erfindung unter einem Druck von mindestens 75 at aus. Im Interesse einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit wendet man jedoch vorzugsweise Drücke zwischen 75 und 1000 at an. Höhere Drücke sind auch anwendbar, jedoch nicht empfehlenswert, weil sie kein besseres Ergebnis bringen.

Es ist möglich, Lösungs- oder Verdünnungsmittel mitzuverwenden, die unter den Bedingungen des Verfahrens inert sind. Solche Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Halogenkohlenwasserstoffe. Im einzelnen seien beispielsweise Pentan, Cyclohexan, Benzinfractionen, Benzol, Toluol, Methylchlorid und p-Dichlorbenzol genannt. Auch die Verfahrensprodukte sind gut geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel.

Das Verfahren nach der Erfindung kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Im ersten Fall legt man beispielsweise den Alkohol, der den Katalysator enthält, und die olefinische Verbindung mit oder ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel in einem Druckgefäß mit Mischvorrichtung vor. Man preßt in das Druckgefäß einen Teil des Kohlenmonoxys ein und erhitzt das Gemisch auf die Reaktionstemperatur. Dann preßt man weiteres Kohlenmonoxid nach, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Dieser Druck wird durch weitere Zufuhr von Kohlenmonoxid nach Maßgabe des Verbrauchs aufrechterhalten. Gasförmige Ausgangsstoffe, wie Propylen, können dem Reaktionsgefäß gleichzeitig mit dem Kohlenmonoxid zugeführt werden. Die Reaktionsgemische werden auf jeden Fall am besten durch Destillation aufgearbeitet. Bei der kontinuierlichen Durchführung

der Umsetzung nach der Erfindung kann man nach dem Rieselverfahren arbeiten, wendet jedoch vorzugsweise das Sumpfverfahren an. Beim Sumpfverfahren führt man die flüssigen Reaktionsteilnehmer mit suspendiertem oder gelöstem Katalysator und Kohlenmonoxyd am unteren Ende eines Reaktionsturmes ein und zieht das Reaktionsprodukt am oberen Ende ab. Man kann auch im Gegenstrom arbeiten, wobei man das Gas von unten und die flüssigen Reaktionsteilnehmer von oben einführt. Beim Rieselverfahren wird der Katalysator zweckmäßig auf einen Träger aufgebracht. Die flüssigen Reaktionsteilnehmer und das Kohlenmonoxyd werden im Gleich- oder im Gegenstrom über den Trägerkatalysator geleitet. Sowohl beim Riesel- als auch beim Sumpfverfahren empfiehlt es sich, einen Überschuß an Kohlenmonoxyd anzuwenden und das nicht umgesetzte Gas im Kreis zu führen.

Die in den folgenden Beispielen genannten Teile sind Gewichtsteile.

Beispiel 1

95 Teile Methanol, 0,8 Teile Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden in ein stickstoffgespültes Druckgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl unter Stickstoff eingefüllt. Nach Verschließen des Druckgefäßes wird flüssiges Propylen eingepumpt, bis sich ein Druck von 12 atü einstellt. Als dann werden 200 atü Kohlenmonoxyd kalt aufgepreßt, das Druckgefäß in Rotation versetzt und auf 90°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird Kohlenmonoxyd nachgepreßt, bis der Druck 700 at beträgt, und dieser Druck bis zur Beendigung der Kohlenmonoxydaufnahme durch Nachpressen von frischem Kohlenmonoxyd aufrechterhalten. Innerhalb von etwa 10 Stunden werden insgesamt 1240 atü Kohlenmonoxyd aufgenommen. Man erhält 293 Teile Rohaustrag. Zur Entfernung des Methanols wird der Rohaustrag mit dem gleichen Volumen einer gesättigten wäßrigen Calciumchloridlösung gewaschen, wobei sich der Ester abscheidet. Die Esterschicht wird mit Calciumchlorid getrocknet, filtriert und zunächst unter normalem und später unter verminderterem Druck destilliert. Die Fraktionen 85 bis 102°C/760 mm und 50 bis 110°C/22 mm werden vereinigt. Man erhält so 230 Teile C₄-Carbonsäureester mit der Säurezahl 21 (hauptsächlich durch in kleinen Mengen entstandene Buttersäure verursacht). Die vereinigten Fraktionen werden gaschromatographisch untersucht. Neben 7 Teilen Buttersäure sind 140 Teile Isobuttersäuremethylester und 82 Teile n-Buttersäuremethylester entstanden. Die Komponenten lassen sich durch sorgfältige Rektifikation trennen. Die Ausbeute an Gesamtester, bezogen auf umgesetztes Propylen, ist praktisch quantitativ, bezogen auf Methanol, 79,5%.

Beispiel 2

95 Teile Äthanol, 0,8 Teile Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden wie im Beispiel 1 mit Propylen und Kohlenmonoxyd umgesetzt. In 6 Stunden werden insgesamt 620 at Kohlenmonoxyd aufgenommen, und man erhält 236 Teile Rohaustrag, aus dem 192 Teile Destillat wie im Beispiel 1 gewonnen werden. Dieses besteht zu 125 Teilen aus Isobuttersäure-äthylester und 59 Teilen n-Buttersäure-äthylester sowie aus 8,3 Teilen C₄-Säuren. Die Ausbeute an Estern, bezogen

auf Äthanol, beträgt 84 %, bezogen auf umgesetztes Olefin ist sie fast quantitativ.

Beispiel 3

96 Teile Propanol, 0,8 Teile Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden mit Propylen und Kohlenmonoxyd bei 60°C und 700 atü wie im Beispiel 1 umgesetzt. Die Kohlenmonoxydaufnahme beträgt innerhalb von 6 Stunden 450 at. Der Rohaustrag beträgt 188 Teile und ergibt zwei Fraktionen vom Kp.₇₀ 75 bis 145°C und vom Kp.₁₉ 48 bis 143°C. Diese Fraktionen werden vereinigt; das Gemisch beträgt 157 Teile und hat die Säurezahl 18,1. Nach gaschromatographischer Untersuchung besteht es zu etwa 101 Teilen aus Isobuttersäurepropylester und zu etwa 52 Teilen aus Buttersäurepropylester. Die Ausbeute beträgt 75 %, bezogen auf Propanol, und ist nahezu quantitativ, bezogen auf umgesetztes Propylen.

Beispiel 4

95 Teile Äthanol, 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden in einem Druckgefäß mit Propylen und Kohlenmonoxyd bei 70°C und 700 atü wie im Beispiel 1 umgesetzt. In 4 Stunden werden insgesamt 620 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Der Austrag (222 Teile) besteht zu 111 Teilen aus Isobuttersäure-äthylester und zu 47 Teilen aus n-Buttersäure-äthylester, entsprechend einer Ausbeute von 70 %, bezogen auf Äthanol. Bezogen auf umgesetztes Propylen, ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Beispiel 5

95 Teile Äthanol, 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 2,7 Teile 5normale wäßrige Salzsäure lässt man wie beschrieben mit Propylen und Kohlenmonoxyd bei 60°C und 700 atü reagieren. Die Kohlenmonoxydaufnahme beträgt in 10 Stunden 870 at. Man erhält 221 Teile Rohprodukt. Daraus kristallisiert der Katalysator unverändert aus und kann erneut verwendet werden. Aus dem flüssigen Anteil des Rohprodukts erhält man ein Destillat, das aus 109 Teilen Isobuttersäure-äthylester und 58 Teilen n-Buttersäure-äthylester besteht. Die Ausbeute entspricht 73 %, bezogen auf Äthanol.

Beispiel 6

95 Teile Äthanol, 1,6 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 3 Teile wäßrige 5 n-Salzsäure werden wie im Beispiel 1 bei 50°C und 700 atü mit Propylen und Kohlenmonoxyd umgesetzt. Innerhalb von 20 Stunden werden 820 at Kohlenmonoxyd aufgenommen, und man erhält 236,5 Teile Rohprodukt. Dieses ergibt 172 Teile Destillat (Säurezahl 25,1), enthaltend 106 Teile Isobuttersäure-äthylester und 59 Teile n-Buttersäure-äthylester. Die Ausbeute entspricht 72,5 %, bezogen auf Äthanol.

Beispiel 7

95 Teile Äthanol, 0,2 Teile Palladiumdichlorid, 0,6 Teile Triphenylphosphin und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden mit Propylen und Kohlenmonoxyd bei 60°C wie im Beispiel 1 umgesetzt. Die gesamte Kohlenmonoxydaufnahme beträgt innerhalb von 8 Stunden 620 at. Der Austrag wiegt 219 Teile und ergibt ein Destillat von 182,5 Teilen (Säurezahl 28,3). Dieses setzt sich aus 126 Teilen Isobuttersäure-

äthylester und 49 Teilen n-Buttersäure-äthylester zusammen. Die Ausbeute, bezogen auf den Alkohol, beträgt 76,5 %.

Beispiel 8

(Vergleichsversuch mit Palladiumdichlorid als Katalysator)

95 Teile Äthanol, 0,8 Teile Palladiumdichlorid und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden bei 70°C und 700 atü wie im Beispiel 1 mit Propylen und Kohlenmonoxyd umgesetzt. Innerhalb von 6 Stunden werden 150 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Der Austrag wiegt 99 Teile und liefert 31,5 Teile Ester-gemisch, das zu 23 Teilen aus Isobuttersäure-äthylester und zu 8 Teilen aus n-Buttersäure-äthylester besteht. Die Ausbeute beträgt 13,2 %, bezogen auf Äthanol; das Palladiumsalz wird zu Palladium reduziert.

Versuche bei 100, 90 und 60°C lieferten ebenfalls nur sehr wenig oder gar kein Umsetzungsprodukt.

Beispiel 9

95 Teile Äthanol und 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid lässt man ohne Zugabe von Salzsäure bei 70°C und 700 atü unter den Bedingungen des Beispiels 1 mit Propylen und Kohlenmonoxyd reagieren. Die Kohlenmonoxydaufnahme beträgt 660 atü. Aus 196 Teilen Rohaustrag erhält man 148,5 Teile Destillat vom Siedebereich 80 bis 118°C, bestehend aus 45,5 Teilen Buttersäure-äthylester und 103 Teilen Isobuttersäure-äthylester. Die Ausbeute beträgt 62,5 %, bezogen auf Äthanol.

Beispiel 10

95 Teile Methanol, 140 Teile Buten-(2), 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 3 Teile 5normale wäßrige Salzsäure werden bei 70°C und einem Druck von 700 atü umgesetzt. Es werden 180 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Aus 148 Teilen Austrag erhält man 49 Teile 2-Methylbuttersäure-methylester vom Kp. 108 bis 114°C.

Analyse:

Berechnet ... C 62,1 %, H 10,42 %;
gefunden ... C 62,2 %, H 10,6 %.

Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Olefin, ist beinahe quantitativ.

Beispiel 11

105 Teile Cycloocten, 87 Teile Chlorwasserstoff enthaltendes Methanol (Säurezahl 7,15) und 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden bei 70°C unter einem Druck von 700 atü wie im Beispiel 1 carbyniert. Es werden 130 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Der Rohaustrag, bestehend aus zwei Schichten, wiegt 214 Teile. Er wird zur Entfernung des Methanols mit wäßriger Calciumchloridlösung gewaschen und mit festem Calciumchlorid getrocknet, wobei 121 Teile rohen Esters erhalten werden, der im Vakuum einer Wasserstrahlpumpe destilliert wird. Man erhält 80 Teile einer bei 110 bis 116°C/20 mm Hg siedenden Fraktion, bestehend aus Cyclooctancarbon-säuremethylester (Jodzahl 0; $n_D^{25} = 1,4664$; Analyse: berechnet: C 70,2 %, H 11,19 %; gefunden: C 70,7 %, H 10,7 %). Die bei 97 bis 107°C/20 mm Hg (Jodzahl 23,3), 107 bis 110°C/20 mm Hg (Jodzahl 2,3) sowie 116 bis 129°C/20 mm Hg (Jodzahl 1,2) siedenden Fraktionen enthalten, wie aus ihren Jodzahlen er-

sichtlich, noch etwas Cycloocten, bestehen aber im übrigen aus dem Reaktionsprodukt. Diese Fraktionen wiegen 3,5, 19,5 und 6 Teile und enthalten nach Abzug des Cyclooctens also insgesamt noch 28 Teile Ester. Die Gesamtmenge an Cyclooctancarbonsäure-ester beträgt somit 108 Teile, entsprechend einer Ausbeute von 67,5%, bezogen auf Cycloocten.

Beispiel 12

123 Teile Cyclohexen, 87 Teile Chlorwasserstoff enthaltendes Methanol (Säurezahl 7,15) und 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden bei 70°C und einem Kohlenoxydruck von 700 atü wie im Beispiel 1 carbonyliert. Dabei werden 140 at Kohlenmonoxyd aufgenommen, und es wird ein Rohaustrag von 205 Teilen erhalten, der wie im Beispiel 1 aufgearbeitet wird. Bei 82 bis 87°C/760 mm Hg destilliert nicht umgesetztes Cyclohexen ab. Die bei 60 bis 72°C/20 mm Hg siedende Fraktion ergibt 9 Teile Cyclohexancarbonsäuremethylester, der, wie sich aus der Jodzahl von 5 ergibt, noch etwas Cyclohexen enthält ($n_D^{20} = 1,4455$). Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Olefin, beträgt etwa 80%.

Beispiel 13

Man füllt in ein Druckgefäß 64 Teile Methanol, 116 Teile Allylalkohol, 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 5 Teile halbkonzentrierte wässrige Salzsäure. Man spült mit Stickstoff, preßt 100 at Kohlenmonoxyd auf, erhitzt auf 100°C und preßt dann Kohlenmonoxyd bis auf 300 at nach. Man hält Druck und Temperatur 18 Stunden konstant. Nach dem Abkühlen wird entspannt. Vom flüssigen Reaktionsprodukt (238 Teile) wird die untere, wässrige Schicht abgetrennt und verworfen. Die organische Schicht wird zweimal mit Calciumchloridlösung ausgeschüttelt, mit festem Calciumchlorid getrocknet und bei 15 mm Hg destilliert. Man vereinigt das Destillat mit dem Inhalt der Kühlflasche, wäscht erneut mit Wasser, trocknet mit Calciumchlorid und destilliert bei Normaldruck über eine wirksame Kolonne. Man erhält 3,8 Teile Vorlauf (Siedebereich 70 bis 105°C), 89 Teile Vinylsigsäuremethylester vom Siedepunkt 105 bis 110°C und 14,3 Teile Nachlauf (Siedebereich 111 bis 140°C). Der Vinylsigsäuremethylester ist offenbar durch Dehydratisierung des primär entstandenen γ -Hydroxybuttersäureesters entstanden.

Der Vinylsigsäuremethylester ergibt folgende

Analyse:

Gefunden

C 60,2%, H 8,3%, O 31,2%, Molgewicht 99;
berechnet
C 60,0%, H 8,0%, O 32,0%, Molgewicht 100.

Der Nachlauf enthält außer Vinylsigsäuremethylester geringe Mengen freier Vinylsigsäure. 2,4 Teile verbleiben als Destillationsrückstand.

Beispiel 14

Man füllt in ein Druckgefäß aus Edelstahl 162 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9), bestehend aus 97% trans, trans, cis- und 3% alltrans Isomeren, 95 Teile einer äthanolischen Salzsäure (Säurezahl 168) und 1 Teil Triphenylphosphin-piperidin-palladiumdichlorid. Man spült mit Stickstoff, preßt 200 atü Kohlenmonoxyd auf und erwärmt auf 50°C. Sobald diese Temperatur erreicht ist, drückt man Kohlenmonoxyd bis auf

700 atü nach und hält diesen Druck und die genannte Temperatur 4 Stunden lang aufrecht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Druckgefäß entspannt und entleert. Man erhält 299 Teile Austrag, den man zweimal mit gesättigter Calciumchloridlösung und einmal mit gesättigter Sodalösung wäscht. Anschließend wird über festem Calciumchlorid getrocknet. Alsdann filtriert man vom Calciumchlorid ab und destilliert das Filtrat über eine Kolonne. Man erhält 12,8 Teile bei 63 bis 101°C/0,4 mm Hg siedendem Vorlauf, der neben wenig Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester aus unverändertem Cyclododecatrien-(1,5,9) besteht, 119,7 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester vom Kp_{0,4} 101 bis 115°C und 86,4 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester vom Kp_{0,4} 145 bis 152°C. In der Destillationsblase verbleiben 15 Teile eines schwer destillierbaren Rückstandes.

Der bisher unbekannte Cyclododecadien-(1,5)-monocarbonsäure-(9)-äthylester wird durch folgende Daten charakterisiert:

Analyse:

Berechnet ... C 76,3%, H 10,16%, O 13,56%;
gefunden ... C 76,1%, H 10,1%, O 14,00%.

Jodzahl:

berechnet ... 216;
gefunden ... 216.

Verseifungszahl:

Berechnet ... 237,5;
gefunden ... 241, 254, 232.

$n_D^{20} = 1,4910$.

Hydrierung des Cyclododecadien-(1,5)-monocarbonsäure-(9)-äthylesters mit Adams-Katalysator in Eisessig mit anschließender Verseifung ergibt quantitativ Cyclododecancarbonsäure vom F. 97 bis 99°C. Ein Mischschmelzpunkt mit authentischer Cyclododecancarbonsäure ergibt keine Schmelzpunktdepression.

Der bisher unbekannte Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester weist folgende Daten auf:

Analyse:

Berechnet ... C 69,7%, H 9,67%, O 20,62%;
gefunden ... C 69,8%, H 9,8%, O 20,3%.

Hydrierjodzahl:

Berechnet ... 82;
gefunden ... 80, 76, 82;

Verseifungszahl:

Berechnet ... 361;
gefunden ... 358, 365;

Molgewicht:

Berechnet ... 310,
gefunden ... 276, 304 (ebullioskopisch).

$n_D^{20} = 1,4803$,

Beispiele 15 bis 19

Arbeitet man wie im Beispiel 14, aber unter den in den Spalten 1 bis 3 der folgenden Tabelle angegebenen Bedingungen, so erhält man die in den Spalten 4 bis 8 angegebenen Ergebnisse:

Beispiel	Säurezahl des Äthanols	Temperatur (°C)	Druck (atü)	Austrag (Teile)	CDT (Teile)	Vakuumdestillation			Rückstand (Teile)
	1	2	3	4		5	ME (Teile)	DE (Teile)	
						6	7		8
15	93,1	30	300	263	128,2	8,3	—	—	1
16	177	40	300	286	48,7	110,2	16,8	—	6
17	168	50	700	299	12,8	119,7	86,4	—	15
18	153	60	700	297	4,3	51,6	131	—	24,2
19	164	100	700	305	2	28,7	114,9	—	60,1

CDT = Cyclododecatrien-(1,5,9).

ME = Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester.

DE = Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester.

Diese Bezeichnungen gelten auch für die nachfolgenden Tabellen.

Beispiele 20 bis 25

Man arbeitet wie im Beispiel 14, verwendet aber an Stelle von Triphenylphosphin-piperidin-palladium-dichlorid 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdi-

chlorid und erhält unter den Bedingungen der Spalten 1 bis 3 die in den Spalten 4 bis 8 der folgenden Tabelle angegebenen Ergebnisse:

Beispiel	Säurezahl des Äthanols	Temperatur (°C)	Druck (atü)	Austrag (Teile)	CDT (Teile)	Vakuumdestillation			Rückstand (Teile)
	1	2	3	4		5	ME (Teile)	DE (Teile)	
						6	7		8
20	166	40	300	272	130,6	25,5	—	—	2
21	166	50	300	278	88,3	94,1	5,6	—	6,5
22	177	50 bis 55	300	296	28,8	119,3	38,3	—	9
23	153	60	700	288	34,8	118,3	50,6	—	15,7
24	164	70	700	302	5,1	94	121	—	25
25	67,6	100	700	298,5	2,4	44	127	—	49

Aus einer bei 80°C durchgeführten Carbonylierung von Cyclododecatrien-(1,5,9) konnten außer den erwähnten Produkten noch 14 Teile einer Flüssigkeit vom Siedepunkt 190 bis 200°C/0,4 mm Hg isoliert werden, bei der es sich nach Analyse und Jodzahl um 40 Cyclododecantricarbonsäure-triäthylester handelt.

Analyse:

Berechnet ... C 65,6%, H 9,37%; gefunden ... C 65,6%, H 9,6%.

Jodzahl:

Berechnet ... 0; gefunden ... 6,7.

Beispiele 26 bis 30

Man arbeitet wie im Beispiel 14 angegeben, verwendet aber an Stelle von Triphenylphosphin-piperidin-palladiumdichlorid je 1 Teil Bis-benzonitril-palladiumdichlorid. Die hier folgende Tabelle enthält die angewandten Bedingungen und die Ergebnisse:

Beispiel	Säurezahl des Äthanols	Temperatur (°C)	Druck (atü)	Austrag (Teile)	CDT (Teile)	Vakuumdestillation			Rückstand (Teile)
	1	2	3	4		5	ME (Teile)	DE (Teile)	
						6	7		8
26	143,8	50	300	270	95,3	54,7	—	—	4
27	133	60	700	266	95,7	62,6	—	—	9,5
28	154	60	300	280	37,0	106,7	23,3	—	1,6
29	154	80	300	299	3,4	58,4	110,6	—	17,1
30	141	50	75	262	101,9	44,2	—	—	3,9

Beispiele 31 bis 34

Arbeitet man wie im Beispiel 14, setzt jedoch jeweils 1 Teil Bis-piperidin-palladiumdichlorid an Stelle von Piperidin-triphenylphosphin-palladiumdichlorid zu, so erhält man folgende Ergebnisse:

Beispiel	Säurezahl des Äthanols	Temperatur (°C)	Druck (atü)	Austrag (Teile)	Vakuumdestillation			
					CDT (Teile)	ME (Teile)	DE (Teile)	Rückstand (Teile)
31	166	40	300	274	68,5	56,2	—	8,0
32	166	50	300	276	64,5	76,4	—	11,0
33	159	60	300	280	48,0	95,6	—	17,9
34	159	80	300	294	3,9	49,4	96,1	14,7

Beispiele 35 bis 38

Man bereitet aus 3,66 Teilen Allyl-palladiummonochlorid durch Umsetzung mit 5,2 Teilen Triphenylphosphin in 210 Teilen Benzol das beigegebene 15 Allyl-triphenylphosphin-palladiummonochlorid (Zersetzungspunkt 163°C; Analyse: berechnet C 56,6%,

H 4,5%, Cl 8,0%, P 6,9%, Pd 23,9%; gefunden C 57,1%, H 4,7%, Cl 8,1%, P 5,7%, Pd 23,7%). Verwendet man diese Substanz als Katalysator und arbeitet im übrigen, wie im Beispiel 14 angegeben, so erhält man folgende Ergebnisse:

Beispiel	Säurezahl des Äthanols	Temperatur (°C)	Druck (atü)	Austrag (Teile)	Vakuumdestillation			
					CDT (Teile)	ME (Teile)	DE (Teile)	Rückstand (Teile)
35	147	40	700	274	78,8	76,7	—	9,7
36	170	50	700	300	—	45,1	107,3	27,1
37	162	40	300	266	78,3	27,3	—	5,0
38	141	50	75	262	105,4	23,9	—	3,7

Beispiel 39

162 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) werden in Gegenwart von 95 Teilen Alkohol mit 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid als Katalysator bei 80°C unter einem Kohlenmonoxyddruck von 300 at carbohydriert. Man erhält 268 Teile Austrag. Dieser wird destilliert, und es werden dabei neben 72 Teilen Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester 105 Teile unumgesetztes Cyclododecatrien-(1,5,9) sowie 75 Teile Alkohol und 5,5 Teile Rückstand erhalten. Der Umsatz an Cyclododecatrien-(1,5,9) ist 35%ig, die Ausbeute an Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester, bezogen auf umgesetztes Cyclododecatrien-(1,5,9), beträgt 87%.

Beispiel 40

Man verfährt, wie im Beispiel 39 beschrieben, verwendet jedoch 88 Teile Benzol als Lösungsmittel. Der Austrag beträgt 352 Teile. Bei der Destillation werden 105 Teile unverändertes Cyclododecatrien-(1,5,9), 156 Teile eines Gemisches, bestehend aus Benzol und Alkohol, und 79,5 Teile Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester erhalten. Der Rückstand beträgt 7 Teile. Der Umsatz an Cyclododecatrien-(1,5,9) beträgt 35,2%, die Ausbeute an 55 Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester, bezogen auf umgesetztes Cyclododecatrien-(1,5,9), 96%.

Beispiel 41

Man suspendiert 6 Teile fein zerriebenes Di-benzonitril-palladiumdichlorid in 150 Teilen Cyclododecatrien-(1,5,9) und röhrt die Suspension unter Stickstoff 1 Stunde lang kräftig bei Zimmertemperatur und anschließend 30 Minuten lang bei 55°C. Als dann saugt man das entstandene Cyclododecatrien-(1,5,9)-palladiumdichlorid unter Stickstoff ab, wäscht es mit Petroläther und trocknet es im Vakuum. Man erhält 3,1 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9)-palladium-

30 dichlorid als gelbbraune Substanz vom Zersetzungspunkt 150 bis 155°C.

Analyse:

Gefunden C 42,6%, H 5,5%, Cl 21,7%, Pd 30,8%; berechnet C 42,3%, H 5,3%, Cl 20,9%, Pd 31,4%.

Man füllt 0,35 Teile dieser Komplexverbindung mit 60 Teilen Cyclododecatrien-(1,5,9) und 40 Teile äthanolischer Salzsäure (Säurezahl 143) in ein Druckgefäß, preßt 200 at Kohlenmonoxyd auf, heizt auf 60°C und drückt dann Kohlenmonoxyd bis auf 700 at nach. Die Reaktionsdauer beträgt 4 Stunden. Das Reaktionsprodukt wird wie im Beispiel 14 aufgearbeitet. Man erhält neben 29 Teilen unumgesetztem Cyclododecatrien-(1,5,9) 11 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-ester.

45

Beispiel 42

In ein mit Stickstoff gespültes Druckgefäß werden 2,5 Teile Bis-benzonitril-palladiumdichlorid, 95 Teile Alkohol, 52,7 Teile Benzol und 1 Teil 5normale wäßrige Salzsäure gegeben. Nach dem Verschließen des Druckgefäßes werden erst 108 Teile Butadien-(1,3) eingepreßt und dann 200 at Kohlenmonoxyd. Man bringt die Temperatur auf 70°C und preßt Kohlenmonoxyd bis auf 700 at nach. Im Verlauf von 8 Stunden wird ein Druckabfall von 510 atü beobachtet. Der Austrag beträgt 364 Teile. Er wird zweimal mit gesättigter Calciumchloridlösung gewaschen und über festem Calciumchlorid getrocknet. Anschließend wird destilliert, wobei 183 Teile trans-Buten-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester erhalten werden, die bei 145 bis 150°C/760 mm Hg sieden ($n_{D}^{20} = 1,4228$).

Analyse:

Berechnet ... C 65,6%, H 9,38%; gefunden ... C 66,1%, H 9,5%.

Jodzahl:

Berechnet ... 198,5;
gefunden ... 195, 197,3, 189,5.

Die trans-Doppelbindung ist im UR-Spektrum erkennbar. Die Ausbeute, bezogen auf Butadien-(1,3), ist 71,5%. Neben der Hauptfraktion von trans-Buten-(2)-carbonsäure-(4)-äthylester werden noch 54,5 Teile Benzol enthaltender Vorlauf und 22,5 Teile nicht identifizierter Nachlauf sowie 5 Teile Rückstand erhalten.

Beispiel 43

120 Teile Tetrahydrophthalsäurediäthylester, 95 Teile chlorwasserstoffhaltiges Äthanol (Säurezahl 172) und 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden in ein Druckgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl unter Stickstoff eingefüllt. Nach Verschließen des Druckgefäßes wird Kohlenmonoxyd bis auf einen Druck von 300 at aufgepreßt. Alsdann wird das Druckgefäß zum Rotieren gebracht und auf 90°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird der Druck durch Aufpressen von Kohlenmonoxyd auf 700 at erhöht und durch laufendes Nachpressen von Kohlenmonoxyd aufrechterhalten, bis er 4 Stunden konstant bleibt. Innerhalb von etwa 3 Stunden werden insgesamt 80 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Man erhält 225 Teile homogenen Rohaustrag, der anschließend fraktioniert destilliert wird. Dabei gehen unter Normaldruck bei etwa 78°C 42 Teile Alkohol über. Die weitere Fraktionierung erfolgt im Ölpumpenvakuum. Es wird eine Fraktion (143 Teile) vom Kp._{0,2-0,6} 156 bis 170°C erhalten, die aus Perhydro-trimellitsäuretriäthylester besteht. Die Ausbeute beträgt 86%, bezogen auf Tetrahydrophthalsäurediäthylester, der Brechungsindex $n_d^2 = 1,4586$.

Beispiel 44

120 Teile Bicyclo-[2,2,1]-hepten-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester, 95 Teile chlorwasserstoffhaltiges Äthanol (Säurezahl 200) und 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden, wie im Beispiel 1 beschrieben, mit Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es werden 50 at Kohlenmonoxyd aufgenommen; der Rohaustrag beträgt 223 Teile. Diese werden fraktioniert destilliert. Man erhält 63 Teile Alkohol zurück. Die weitere Fraktionierung erfolgt im Ölpumpenvakuum. Dabei werden neben 4 Teilen unverändertem Ausgangsstoff 82,5 Teile Bicycloheptan-[2,2,1]-tricarbonsäuretriäthylester-(1,2,4) erhalten. Die Ausbeute beträgt 52,5%, bezogen auf Bicyclo-[2,2,1]-hepten-(4)-dicarbonsäure-(1,2)-diäthylester, der Brechungsindex $n_d^2 = 1,4756$.

Beispiel 45

100 Teile Äthanol, 1 Teil Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) und 10 Teile 5normale wäßrige Schwefelsäure werden in ein stickstoffgespültes Druckgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl unter Stickstoff eingefüllt. Nach Verschließen des Druckgefäßes wird flüssiges Propylen eingepumpt, bis sich ein Druck von 12 atu einstellt. Dann werden 200 atu Kohlenoxyd kalt aufgepreßt. Man versetzt das Druckgefäß in Rotation und erhitzt es auf 80°C. Nach Erreichen dieser Temperatur wird Kohlenmonoxyd bis auf 700 atu nachgepreßt und dieser Druck durch Nachpressen von Kohlenoxyd 24 Stunden aufrechterhalten. Innerhalb dieser Zeit werden insgesamt 290 at Kohlenoxyd auf-

genommen. Man erhält 136 Teile Austrag. Zur Entfernung des Alkohols wird er mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Calciumchloridlösung gewaschen und die sich abscheidende organische Schicht destilliert. 5 Man erhält 55 Teile einer bei 80 bis 118°C/760 mm Hg siedenden Fraktion, die, wie ein Gaschromatogramm zeigt, zu 50% aus iso-Buttersäureäthylester und zu 44% aus n-Buttersäureäthylester besteht.

Beispiel 46

100 Teile Methanol, 0,8 Teile Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) und 4 Teile 5normale wäßrige Schwefelsäure werden wie im Beispiel 45 mit Propylen und Kohlenmonoxyd bei 80°C umgesetzt. Die Kohlenmonoxydaufnahme innerhalb von 10 Stunden beträgt 510 at. Es werden 160,5 Teile Austrag erhalten, der wie im vorhergehenden Beispiel behandelt wird. Nach der Destillation erhält man 80 Teile vom Siedepunkt 20 82 bis 104°C/760 mm Hg, bestehend aus 57% iso-Buttersäuremethylester und 43% n-Buttersäuremethylester.

Beispiel 47

100 Teile Methanol, 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 3 Teile 5 normale wäßrige Schwefelsäure werden wie im Beispiel 45 mit Propylen und Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es werden 830 at Kohlenmonoxyd aufgenommen und ein Rohaustrag von 230 Teilen erhalten. Nach der im Beispiel 45 beschriebenen Aufarbeitung erhält man eine Hauptfraktion (159 Teile), die bei 84 bis 104°C/760 mm Hg siedet und zu 63% aus iso-Buttersäuremethylester, zu 37% aus n-Buttersäuremethylester besteht.

Beispiel 48

100 Teile Methanol, 0,5 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumsulfat und 3 Teile 5 normale wäßrige Schwefelsäure werden wie im Beispiel 45 mit Kohlenmonoxyd und Propylen umgesetzt. Die Kohlenmonoxydaufnahme beträgt 270 at, der Austrag 112 Teile. Nach der beschriebenen Aufarbeitung werden bei 80 bis 101°C/760 mm Hg 32,5 Teile Buttersäuremethylester erhalten (iso-Anteil 48%, n-Anteil 52%).

Beispiel 49

100 Teile Methanol, 2 Teile Eisessig und 0,8 Teile 50 Tetrakis-triphenylphosphin-palladium(0) werden wie im Beispiel 45 mit Propylen und Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es werden 100 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Der Rohaustrag beträgt 95 Teile. Nach Behandeln des Rohaustrags mit konzentrierter Calciumchloridlösung verbleiben 10 Teile organische Substanz, aus der 15,5 Teile Buttersäuremethylester ($i = 48\%$, $n = 52\%$) mit dem Siedepunkt 89 bis 104°C/760 mm Hg erhalten werden.

Beispiel 50

100 Teile Methanol, 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 1 Teil Phosphorsäure werden wie im Beispiel 45 mit Propylen und Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es werden 840 at Kohlenoxyd aufgenommen und 246 Teile Rohaustrag erhalten. Nach zweimaligem Ausschütteln mit wäßriger Calciumchloridlösung und anschließendem Ausschütteln mit Sodalösung werden 176 Teile organische Flüssigkeit er-

halten, die destilliert wird. Bei 92 bis 103°C/760 mm Hg gehen 166,5 Teile Buttersäuremethylester über, der aus 66,6% iso- und 33,3% n-Form besteht.

Beispiel 51

100 Teile chlorwasserstoffhaltiges Äthanol (Säurezahl 123), 162 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 1 Teil Triphenylphosphinpyridin-palladiumdichlorid werden in ein mit Stickstoff gespültes Druckgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl eingefüllt. Nach Verschließen des Druckgefäßes werden 200 atü Kohlenmonoxyd kalt aufgepreßt. Das Druckgefäß wird in Rotation versetzt und auf 50°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird Kohlenmonoxyd bis auf 300 atü nachgepreßt und dieser Druck 4 Stunden aufrechterhalten. In dieser Zeit werden 20 at Kohlenoxyd aufgenommen. Der Rohaustrag beträgt 280 Teile und wird zuerst zweimal mit wässriger Calciumchloridlösung, dann einmal mit Sodalösung gewaschen und über festem Calciumchlorid getrocknet. Man erhält so 184 Teile Produkt, das man fraktioniert destilliert. Dabei werden bei 53 bis 89°C/0,7 mm Hg 30 Teile unumgesetztes Cyclododecatrien-(1,5,9) zurückhalten. Die Hauptfraktion geht bei 97 bis 145°C/0,7 mm Hg über und beträgt 120,5 Teile. Sie besteht aus Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester. Bei 149 bis 158°C/0,6 bis 0,75 mm Hg destillieren noch 29 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester.

Beispiel 52

100 Teile chlorwasserstoffhaltiges Äthanol (Säurezahl 123), 162 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 1 Teil Benzylamin - triphenylphosphin - palladiumdichlorid werden wie im Beispiel 51 mit Kohlenmonoxyd umgesetzt. Die Kohlenmonoxydaufnahme innerhalb von 4 Stunden beträgt 70 at, der Rohaustrag wiegt 268 Teile. Nach der im Beispiel 51 geschilderten Aufarbeitung erhält man 207 Teile Produkt, das destilliert wird. Bei 52 bis 78°C/0,7 mm Hg gehen 26 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) über, anschließend bei 98 bis 130°C/0,7 mm Hg 133 Teile Cyclododecatrien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester. Im Siedebereich 136 bis 153°C/0,7 bis 0,6 mm Hg werden noch etwa 26 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester erhalten.

Beispiel 53

180 Teile Laurylalkohol, 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, 5 Teile 5normale wässrige Salzsäure und 100 Teile Propylen werden in ein stickstoffgespültes Druckgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl eingefüllt. Nach Verschließen des Druckgefäßes werden 300 atü Kohlenmonoxyd kalt aufgepreßt, das Druckgefäß in Rotation versetzt und auf 100°C erwärmt. Nach Erreichen dieser Temperatur wird Kohlenmonoxyd bis auf 700 atü aufgepreßt und dieser Druck einige Stunden bis zur Druckkonstanz aufrechterhalten. Es werden 140 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Der Austrag beträgt 377 Teile. Davon werden 275 Teile destilliert. Man erhält etwa 35 Teile Vorlauf, der bei 0,5 mm Hg einen Siedepunkt bis zu 50°C hat. Anschließend gehen bei 125 bis 148°C/0,3 mm Hg 234 Teile Laurylbutyrat über.

Analyse für $C_{16}H_{32}O_2$:

Berechnet ... C 75,2%, H 12,4%, O 12,4%;
gefunden ... C 75,1%, H 12,9%, O 12,2%.

Beispiel 54

90 Teile Phenol, 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, 3 Teile 5normale wässrige Salzsäure und 100 Teile Propylen werden wie im Beispiel 53 mit Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es wird ein Kohlenmonoxydrückabfall von 90 at beobachtet. Man erhält 170 Teile Austrag, der im Vakuum destilliert wird. Der Vorlauf destilliert bei 36 bis 60°C/0,1 mm Hg und beträgt 36 Teile. Das Phenylbutyrat geht bei 60 bis 67°C/0,1 mm Hg über. Von dieser Fraktion werden 107 Teile erhalten.

Beispiel 55

108 Teile Cyclooctadien-(1,5), 85 Teile Äthylenchlorhydrin, 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 5 Teile 5normale wässrige Salzsäure werden wie im Beispiel 53 mit Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es werden 70 at Kohlenmonoxyd aufgenommen. Der Rohaustrag beträgt 229 Teile. Davon werden 214 Teile destilliert. Man erhält 64 Teile einer bei 100 bis 105°C/0,4 mm Hg siedenden Substanz, die nach dem UR-Spektrum aus Cycloocten-(4)-carbonsäure-(1)-β-chloräthylester besteht. Bei 120 bis 150°C/0,4 mm Hg gehen weitere 20 Teile über, in denen aber nach dem UR-Spektrum nur etwa 50% an dem gewünschten Ester enthalten sind.

Beispiel 56

100 Teile Chlorwasserstoff enthaltendes Äthanol (Säurezahl 50), 108 Teile Isobutylethen und 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden wie im Beispiel 53 mit Kohlenmonoxyd umgesetzt. Es werden 110 at Kohlenmonoxyd aufgenommen, und man erhält 133 Teile Austrag. Dieser wird bei Normaldruck destilliert. Bei 76 bis 78°C gehen 103 Teile Alkohol und eine Substanz über, die durch Auswaschen des Alkohols mit Wasser erhalten werden kann und bei einer Redestillation einen Siedepunkt von 65 bis 72°C aufweist. Im Siedebereich von 115 bis 123°C werden 20 Teile Piralinsäureäthylester erhalten, n_D^{20} gefunden 1,3925 (literatur 1,3912).

Beispiel 57

120 Teile Chlorwasserstoff enthaltendes Äthanol (Säurezahl 100), 104 Teile Styrol und 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden wie im Beispiel 53, aber bei 90°C, mit Kohlenmonoxyd umgesetzt. Die Kohlenmonoxydaufnahme beträgt 100 at. Man erhält 242 Teile Austrag. Dieser wird destilliert. Die bei 73 bis 74°C/0,5 mm Hg übergehende Fraktion wiegt 64 Teile und besteht aus Phenyl-methyl-essigsäure-äthylester.

Analyse:

Berechnet ... C 74,1%, H 7,9%, O 18,0%;
gefunden ... C 74,1%, H 8,1%, O 18,0%.

Beispiel 58

Man füllt in ein Druckgefäß mit Glasrohreinsatz 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdijodid, 120 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 36 Teile äthanolische Salzsäure der Säurezahl 56, spült mit Stickstoff, preßt 200 at Kohlenmonoxyd auf und erhitzt auf 80°C, wobei man das Druckgefäß rotieren läßt. Alsdann preßt man Kohlenmonoxyd auf 300 at nach und hält Druck und Temperatur 4 Stunden lang aufrecht. Bei

19

einem Kohlenmonoxydverbrauch von 80 at erhält man 170 Teile Austrag, den man direkt im Hochvakuum über eine kurze Kolonne destilliert. Man erhält neben 231 Teilen unumgesetztem Cyclododecatrien 91,1 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester und 13,9 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester.

Beispiel 59

Man füllt in ein Druckgefäß 0,3 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumbromid, 162 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 100 Teile methanolische Salzsäure der Säurezahl 79. Nach dem Spülen mit Stickstoff preßt man 200 at Kohlenmonoxyd auf, erhitzt auf 80°C, preßt Kohlenmonoxyd auf 700 at nach und hält diese Reaktionsbedingungen 4 Stunden lang konstant. Man erhält bei einer Kohlenmonoxydaufnahme von 140 at 270 Teile Austrag, den man mit gesättigter Calciumchloridlösung und gesättigter Sodalösung ausschüttelt und anschließend über festem Calciumchlorid trocknet. Durch Vakuumdestillation über eine wirksame Kolonne erhält man neben 45,9 Teilen unumgesetztem Cyclododecatrien 89,0 Teile Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-methylester und 21,4 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester.

Beispiel 60

Man arbeitet wie im Beispiel 59, verwendet jedoch an Stelle von Bis-triphenylphosphin-palladiumbromid 0,3 Teile dimeres Triphenylphosphin-thiophenolatopalladiummonochlorid. Man erhält bei einer Gasaufnahme von 100 at 262 Teile Austrag, aus dem man neben 90,4 Teilen unumgesetztem Cyclododecatrien 55,0 Teile Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-methylester und 2,6 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-dimethylester destillativ gewinnt.

Beispiel 61

Man arbeitet wie im Beispiel 58, verwendet jedoch als Katalysator 1 Teil Mono-tri-n-butylphosphin-palladiumdichlorid. Man erhält bei einem Gasverbrauch von 20 at im Glasrohreinsatz 98,3 Teile Austrag (in dem Druckgefäß befinden sich weitere 57 Teile, die verworfen werden). Bei der Destillation erhält man daraus 48,8 Teile unumgesetztes Cyclododecatrien-(1,5,9) und 32,7 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester.

Beispiel 62

Man arbeitet wie im Beispiel 58, verwendet jedoch als Katalysator 3 Teile Tris-triphenylphosphin-palladiumdinitrat (durch Umsetzung einer wäßrigen Palladiumnitratlösung mit überschüssiger benzolischer Triphenylphosphinlösung gewonnen). Man erhält bei einem Gasverbrauch von 20 at im Glasrohreinsatz 164 Teile Austrag, aus dem man destillativ 20,1 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9), 88,4 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester und 26,5 Teile Cyclododecen-(9)-dicarbonsäure-(1,5)-diäthylester gewinnt.

Beispiel 63

Man arbeitet wie im Beispiel 58, verwendet jedoch als Katalysator 3 Teile Bis-tri-o-tolyolphosphit-palladiumdichlorid (hergestellt durch intensives Mischen einer wäßrig-salzauren Palladium(II)-chloridlösung mit einer überschüssigen 30%igen Lösung von Tri-o-tolyolphosphit in Cyclohexan). Man erhält bei einem

20

Gasverbrauch von 20 at im Glasrohreinsatz 149,7 Teile Austrag, den man destillativ in 67,6 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 55,2 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester zerlegen kann.

5

Beispiel 64

Man füllt in einen Rolldruckbehälter 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, 93 Teile Glykol und 3 Teile konzentrierte wäßrige Salzsäure. Nach dem Spülen mit Stickstoff preßt man 80 Teile Propylen ein und Kohlenmonoxyd bis zu einem Gesamtdruck von 300 at. Man heizt auf 100°C und preßt dann Kohlenmonoxyd auf 700 at nach. Nach 12 Stunden lässt man abkühlen. Man erhält 118 Teile Austrag, den man mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit Wasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die Destillation der zurückbleibenden Flüssigkeit ergibt 28,8 Teile eines zwischen 51 und 60°C bei 0,01 mm Hg siedenden Gemisches von Glykolbuttersäureestern und Glykol-isobuttersäureestern.

Beispiel 65

Man füllt in ein Druckgefäß 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, 1 Teil tert.-Butylbrenzcatechin als Polymerisationsinhibitor, 162 Teile 1-Vinylcyclohexen-(3) und 100 Teile methanolische Salzsäure der Säurezahl 77, spült mit Stickstoff, preßt 200 at auf, heizt unter Rotieren des Druckgefäßes auf 70°C Innentemperatur und preßt dann Kohlenmonoxyd auf 300 at auf. In 4 Stunden beobachtet man eine Gasauflösung von insgesamt 70 at, die man durch Nachpressen ausgleicht. Nach dieser Zeit lässt man abkühlen und entspannen. Man erhält 275 Teile Austrag, den man mit Calciumchloridlösung und Sodalösung wäscht und über festem Calciumchlorid trocknet. Bei der Destillation im Hochvakuum erhält man eine von 51 bis 60°C bei 0,02 mm Hg siedende Fraktion (96 Teile) vom Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4640$. Die Fraktion ergibt folgende Analysenwerte: 72,1% C, 9,8% H, 18,2% O, Molgewicht 157; Hydrierjodzahl 148; Verseifungszahl 329.

Man berechnet für den zu erwartenden Monocarbonsäuremethylester $C_8H_{15}COOCH_3$ 71,5% C, 9,5% H, 19,1% O; Molgewicht 168; Hydrierjodzahl 150; Verseifungszahl 333.

Das UR-Absorptionsspektrum der Fraktion zeigt nur schwach die Vinylbande. Die Fraktion stellt demnach ein Isomerengemisch dar, in dem bevorzugt Cyclohexenylpropionsäuremethylester vorliegt. Das NMR-Spektrum des Bromierungsproduktes zeigt, daß überwiegend α -Cyclohexenylpropionsäuremethylester gebildet wurde.

Beispiel 66

Man füllt in ein Druckgefäß mit Glasrohreinsatz 0,06 Teile Triphenylphosphin-palladium(II)-dichlorid, 120 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 36 Teile äthanolische Salzsäure der Säurezahl 25. Man spült mit Stickstoff, versetzt das Druckgefäß in Rotation und erhitzt auf 90°C Innentemperatur. Als dann preßt man Kohlenmonoxyd auf, bis der Druck 300 at beträgt. Nach einer Stunde lässt man abkühlen und entspannen. Man erhält im Glaseinsatz 155 Teile Austrag, aus dem man destillativ 75,0 Teile unumgesetztes Cyclododecatrien und 57,5 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester gewinnt.

Beispiel 67

Man füllt in ein Druckgefäß 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladium(II)-dichlorid, 213 Teile 1-Phenyldecatrien-(1,4,8), 100 Teile Methanol und 5 Teile 12% wäßrige Salzsäure. Man preßt nach dem Spülen mit Stickstoff 200 at Kohlenmonoxyd auf, erhitzt auf 90°C Innentemperatur und preßt Kohlenmonoxyd auf 300 at nach. Diese Bedingungen hält man 4 Stunden konstant, wobei das Druckgefäß rotiert. Man erhält 337 Teile Austrag, aus dem man durch Destillation 52,5 Teile 1-Phenyldecadienmonocarbonsäuremethyl-ester gewinnt (Siedepunkt 225°C/5 mm Hg).

Beispiel 68

Man füllt in ein Druckgefäß 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid, 150 Teile Vinylessigsäuremethylester und 72 Teile methanolische Salzsäure der Säurezahl 50. Man preßt nach dem Spülen mit Stickstoff 300 at Kohlenmonoxyd auf, erhitzt auf 120°C Innentemperatur unter Rotation des Autoklavs und preßt dann Kohlenmonoxyd auf 700 at nach. Man hält diese Bedingungen 4 Stunden konstant und beobachtet während dieser Zeit eine Gasaufnahme von 30 at, die man durch Nachpressen von Kohlenmonoxyd ausgleicht. Man erhält 265 Teile Austrag, den man mit Calciumchloridlösung und Sodalösung wäscht und über festem Calciumchlorid trocknet. Die Vakuumdestillation ergibt 161,1 Teile Methylbernsteinsäuredimethylester vom Siedepunkt 197°C bei Normaldruck bzw. 59 bis 64°C bei 0,5 mm Hg. Der Brechungsindex beträgt $n_D^2 = 1,4208$.

Analyse:

Gefunden ... C 52,7%, H 7,3%, O 40,1%,

Molgewicht 160;

berechnet ... C 52,6%, H 7,5%, O 40,0%,

Molgewicht 160.

Beispiel 69

Man bereitet aus Bis-benzonitril-palladiumdichlorid und Piperazin in Methylenchlorid als Lösungsmittel Bis-piperazin-palladiumdichlorid.

Man füllt in ein Druckgefäß 1 Teil Bis-piperazin-palladiumdichlorid, 162 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 50 Teile äthanolische Salzsäure der Säurezahl 46, spült mit Stickstoff, preßt 200 at Kohlenmonoxyd auf und heizt unter Rotieren des Druckgefäßes auf 60°C Innentemperatur. Dann preßt man Kohlenmonoxyd auf 700 at nach und läßt nach 4 Stunden abkühlen. Man erhält 202 Teile Austrag, aus dem man 14 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester gewinnt.

Beispiel 70

Man arbeitet wie im Beispiel 58, verwendet jedoch 1 Teil Bis-n-butylamin-palladiumdichlorid als Katalysator. Man erhält 24,1 Teile Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester.

Beispiel 71

Man arbeitet wie im Beispiel 58, verwendet jedoch 3,4 Teile Bis-acrylnitril-palladiumdichlorid als Katalysator. Man erhält 34 Teile Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester.

Beispiel 72

Man arbeitet wie im Beispiel 58, verwendet jedoch 0,8 Teile Allyl-palladiummonochlorid als Katalysator. 5 Man erhält im Glasrohr einen Austrag von 152,3 Teilen, aus dem man durch Destillation 20 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester gewinnt.

Beispiel 73

10 Man füllt in einen Rolldruckbehälter mit Glasrohr-einsatz 1,5 Teile Diammin-palladiumdichlorid, 80 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und 45 Teile äthanolische Salzsäure der Säurezahl 50. Man arbeitet weiter, wie im Beispiel 58 angegeben, und erhält im Glasrohr 95 Teile Austrag, aus dem man 17,4 Teile Cyclododecadien-(5,9)-monocarbonsäure-(1)-äthylester gewinnt.

Beispiel 74

20 100 Teile Salzsäuregas enthaltendes Äthanol (Säurezahl 175), 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid und 100 Teile Methylbutenin werden in ein stickstoffgespültes Druckgefäß aus korrosionsbeständigem Stahl eingefüllt. Dann werden 200 atü Kohlenoxyd aufgepreßt, das Druckgefäß wird in Rotation versetzt und auf 80°C erwärmt. Nach Erreichen der Temperatur wird Kohlenmonoxyd bis auf 700 atü aufgepreßt und dieser Druck 5 Stunden aufrechterhalten. Es werden 200 at Kohlenmonoxyd aufgenommen, und 25 man erhält 259 Teile Austrag. Dieser wird zweimal mit Calciumchloridlösung und einmal mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und über festem Calciumchlorid getrocknet. Man erhält so 249 Teile, die destilliert werden. Es werden 86 Teile einer bei 93 bis 95°C/0,25 mm Hg siedenden Fraktion erhalten, bei der es sich um 1,2-Dimethyl-propen-(1)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylester handelt; $n_D^2 = 1,4564$.

Beispiel 75

30 40 100 Teile Äthanol, 160 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9), 5 Teile Eisessig und 0,8 Teile Bis-triphenylphosphin-palladiumdichlorid werden wie beschrieben mit Kohlenmonoxyd bei 85°C umgesetzt, wobei kalt 300 atü Kohlenmonoxyd und nach Erreichen der Temperatur 700 atü Kohlenmonoxyd aufgepreßt werden. Es werden 90 at Kohlenmonoxyd aufgenommen, und 45 man erhält 264 Teile Austrag. Dieser wird destilliert. Bei Normaldruck werden 82 Teile Alkohol abdestilliert, dann 141 Teile Cyclododecatrien-(1,5,9) und schließlich bei 102 bis 117°C/0,3 mm Hg 16 Teile 50 Cyclododecadien-(5,9)-carbonsäure-(1)-äthylester.

Beispiel 76

55 Man füllt in einen Rollautoklav 3 Teile Bis-triphenylphosphin-palladium(II)-dichlorid, 450 Teile technisches Diisobutylene und 390 Teile äthanolische Salzsäure mit der Säurezahl 45. Der Autoklav wird verschlossen, mit Stickstoff gespült und nach Aufpressen von 200 at Kohlenmonoxyd unter Rotieren auf 120°C Innentemperatur erhitzt. Man preßt Kohlenmonoxyd auf 300 at nach und hält den Druck und die Temperatur 8 Stunden lang konstant, wobei man nach und nach insgesamt 325 at Kohlenmonoxyd nachpreßt. Man erhält 869 Teile Austrag, von dem man die leichtflüchtigen Bestandteile (Diisobutylene, Chlorwasserstoff und Äthanol) im Wasserstrahlvakuum abzieht. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum über eine wirksame Kolonne destilliert und ergibt 342 Teile

eines Gemisches von isomeren Octencarbonsäureäthylestern ($n_D^{20} = 1,4190$, Kp.₂₀ 80 bis 94°C).

Analyse:

Gefunden ... C 71,3%, H 12,2%, O 17,0%
Molgewicht 193;
berechnet ... C 71,0%, H 11,8%, O 17,2%
Molgewicht 186.

Beispiel 77

Man füllt in einen Rollautoklav 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladium(II)-dichlorid, 90 Teile 3-Methylheptatrien-(1,4,6) und 100 Teile äthanolische Salzsäure, mit der Säurezahl 50. Der Autoklav wird verschlossen mit Stickstoff gespült und nach Aufpressen von 300 at Kohlenmonoxid auf 70°C Innentemperatur erhitzt. Man preßt Kohlenmonoxid auf 700 at nach und hält Druck und Temperatur 4 Stunden lang konstant. Man erhält 184 Teile Austrag, den man mit Calciumchloridlösung und Sodalösung ausschüttelt und über festem Calciumchlorid trocknet. Man destilliert anschließend über eine wirksame Kolonne bei 0,2 Torr und erhält 43 Teile einer zwischen 32 und 50°C siedenden Fraktion, die nach der Analyse aus 3-Methylheptadien-carbonsäure-äthylestern besteht.

Analyse:

Gefunden ... C 72,4%, H 9,9%, O 17,7%
Molgewicht 180,
Hydrierjodzahl 265,
Verseifungszahl 290;
berechnet ... C 72,6%, H 9,9%, O 17,4%
Molgewicht 182,
Hydrierjodzahl 279,
Verseifungszahl 308.

Beispiel 78

Man füllt in einen Rollautoklav 0,8 Teile Dibenzonitril-palladium(II)-dichlorid, 150 Teile Allylchlorid und 46 Teile Äthanol, spült mit Stickstoff und preßt Kohlenmonoxid auf, bis der Druck 300 at beträgt. Dann erwärmt man den rotierenden Autoklav auf 90°C Innentemperatur und preßt Kohlenmonoxid auf 700 at nach. Druck und Temperatur hält man 4 Stunden konstant, wobei man insgesamt 250 at Kohlenmonoxid nachpreßt. Man erhält 201 Teile Austrag, den man direkt über eine Kolonne destilliert. Man erhält folgende Fraktionen:

1. Kp. 29 bis 97°C	19 Teile
2. Kp. 97 bis 116°C	38 Teile
3. Kp. 116 bis 121°C	24 Teile
4. Kp. 121 bis 125°C	32 Teile
Rückstand	63 Teile

Das Ultrarotspektrum ergibt folgenden Befund:

Fraktion 4 besteht hauptsächlich aus Vinylessäureäthylester (offenbar entstanden durch Dehydrohalogenierung des intermediär entstandenen Chlorbuttersäureäthylesters), verunreinigt mit Vinylessäurechlorid.

Analyse:

C 56,3%, H 7,5%, O 22,4%, Cl 13,7%.

Fraktion 2 besteht hauptsächlich aus Vinylessäurechlorid (offenbar entstanden durch direkte Reaktion von Allylchlorid mit Kohlenmonoxid), verunreinigt mit Vinylessäureäthylester.

Analyse:

C 50,3%, H 6,1%, O 16,7%, Cl 27,5%.

Fraktion 3 ist ein Gemisch aus Vinylessäurechlorid und Vinylessäureäthylester.

Analyse:

C 54,7%, H 7,2%, O 20,3%, Cl 17,2%.

Fraktion 1 enthält Vinylessäurechlorid neben unumgesetztem Allylchlorid, das noch Chlorwasserstoff enthält.

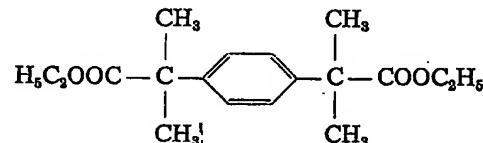
Analyse:

C 50,2%, H 6,1%, O 6,0%, Cl 37,1%.

Beispiel 79

Man beschickt einen Rollautoklav mit 100 Teilen p-Diisopropenylbenzol, 1 Teil Bis-triphenylphosphin-palladium(II)-dichlorid, 120 Raumteilen äthanolischer Salzsäure (Säurezahl 40) und 0,1 Teil tert.-Butylbrenzkatechin als Polymerisationsinhibitor. Nach dem Spülen mit Stickstoff preßt man 200 at Kohlenmonoxid auf, erwärmt den rotierenden Autoklav auf 80°C und preßt dann 5 Stunden lang Kohlenmonoxid auf 300 at Gesamtdruck nach. Man beobachtet eine Gesamtgasaufnahme von 40 at und erhält 207 Teile Austrag, den man am Wasserstrahlvakuum von der Hauptmenge des überschüssigen Alkohols befreit. Es bleiben 185 Teile zurück, die man am Hochvakuum über eine wirksame Kolonne destilliert. Man erhält neben einem Vorlauf von 9 Teilen 91 Teile einer zwischen 130 und 140°C bei 0,3 Torr siedenden Hauptfraktion. Der Kühlfalleninhalt wiegt 34 Teile, in der Destillationsblase verbleiben 36 Teile eines hochsiedenden Rückstands.

Die Hauptfraktion erstarrt nach einiger Zeit zu farblosen Kristallen von p-Phenyl-di-2-iso-buttersäure-diäthylester; F. 44,5°C (aus Chloroform umkristallisiert):



Analyse:

Gefunden ... C 70,9%, H 8,4%, O 20,4%
Molgewicht 285,
Jodzahl < 5,
Verseifungszahl 362;

berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$:
C 70,6%, H 8,5%, O 20,9%
Molgewicht 306,
Jodzahl 0,
Verseifungszahl 366.

Das Kernresonanzspektrum bestätigt die im Formelbild angegebene Struktur.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern durch Umsetzen von olefinisch ungesättigten Verbindungen, die mindestens 3 Kohlenstoffatome aufweisen, mit Kohlenmonoxid und Alkoholen oder Phenolen unter erhöhtem Druck in Gegenwart von palladiumhaltigen Katalysatoren, ⁵ dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Temperatur zwischen 20 und 250°C und unter einem Druck von mindestens

75 at bis vorzugsweise 1000 at in Gegenwart eines Katalysators der Zusammensetzung L_mPdX_n , in der L ein organisches Phosphin, Ammoniak oder ein Amin, ein Nitril oder einen ungesättigten Kohlenwasserstoff bedeutet, X ein Säureäquivalent bezeichnet und m sowie n für 1 oder 2 stehen, wobei die Summe $m + n = 3$ oder 4 ist, durchführt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Deutsche Patentschrift Nr. 879 987;
deutsche Auslegeschrift Nr. 1 139 841.